

CHIMICA AMBIENTALE

CdL triennale in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura

Docente
Pierluigi Barbieri

SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12

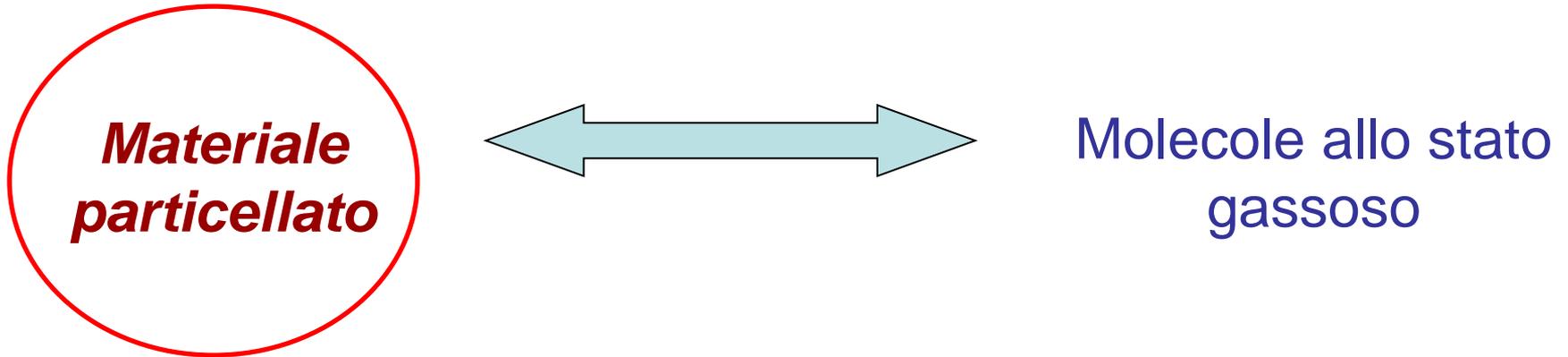
Chimica della Troposfera



Modificato dal Corso di
Chimica Ambientale
del prof. Ivano Vassura
UniBo

Processi chimici in atmosfera

Composti organici ed inorganici



Processi di condensazione

Reazioni chimiche (fotochimiche)

Adsorbimento

Ossidazione-riduzione

Rimozione attraverso precipitazioni secche e umide



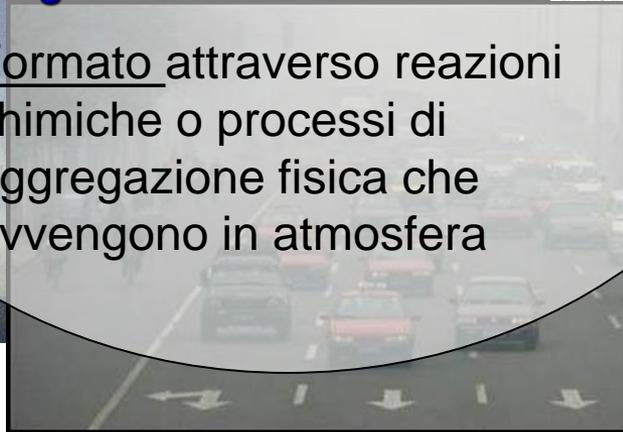
Particolato atmosferico

Origine primaria

Emesso direttamente tal quale

Origine secondaria

Formato attraverso reazioni chimiche o processi di aggregazione fisica che avvengono in atmosfera



Interazione del particolato con l'uomo

La valutazione del rischio, indotto dall'inalazione di aria contenente materiale particolato in sospensione, viene condotta utilizzando, come criterio principale, la possibilità di ogni singola particella di raggiungere e depositarsi nelle diverse regioni dell'apparato respiratorio.

Il danno può essere:

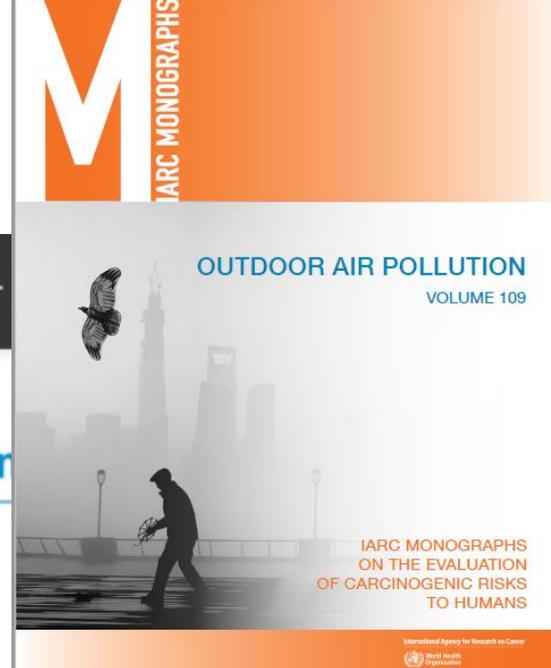
diretto:

inalazione delle
particelle

indiretto:

dipende dalla composizione chimica delle particelle (es. presenza di sostanze nocive nel particolato, veicolate all'interno dell'organismo).

RISCHIO PER LA SALUTE LEGATO AD EPISODI DI INQUINAMENTO ACUTI (esposizione ad elevate concentrazioni per un breve periodo) E CRONICI (sul lungo periodo)



International Agency for Research on Cancer



PRESS RELEASE
N° 221

17 October 2013

IARC: Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths

Lyon/Geneva, 17 October 2013 – The specialized cancer agency of the World Health Organization, the International Agency for Research on Cancer (IARC), announced today that it has classified outdoor air pollution as *carcinogenic to humans* (Group 1).¹

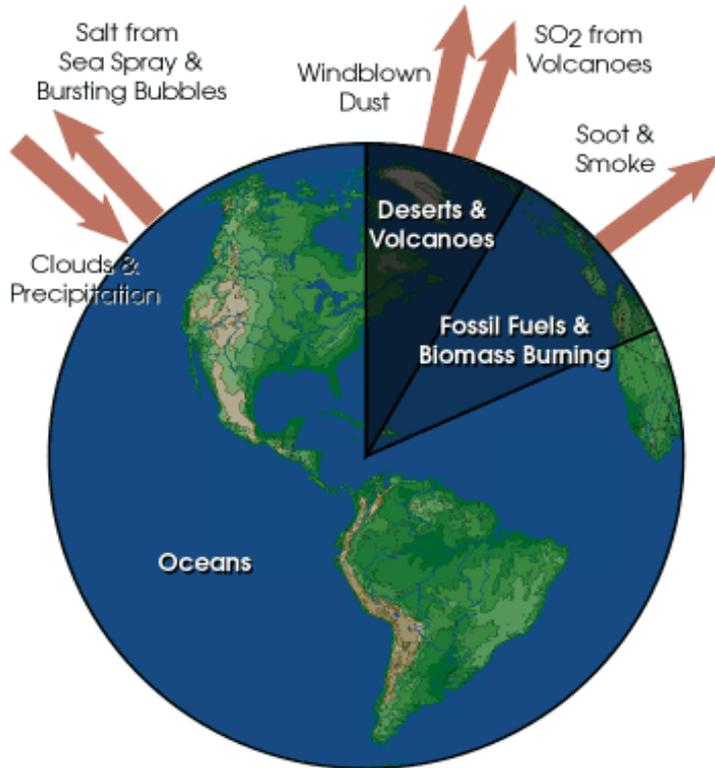
After thoroughly reviewing the latest available scientific literature, the world's leading experts convened by the IARC Monographs Programme concluded that there is *sufficient evidence* that exposure to outdoor air pollution causes lung cancer (Group 1). They also noted a positive association with an increased risk of bladder cancer.

Particulate matter, a major component of outdoor air pollution, was evaluated separately and was also classified as *carcinogenic to humans* (Group 1).

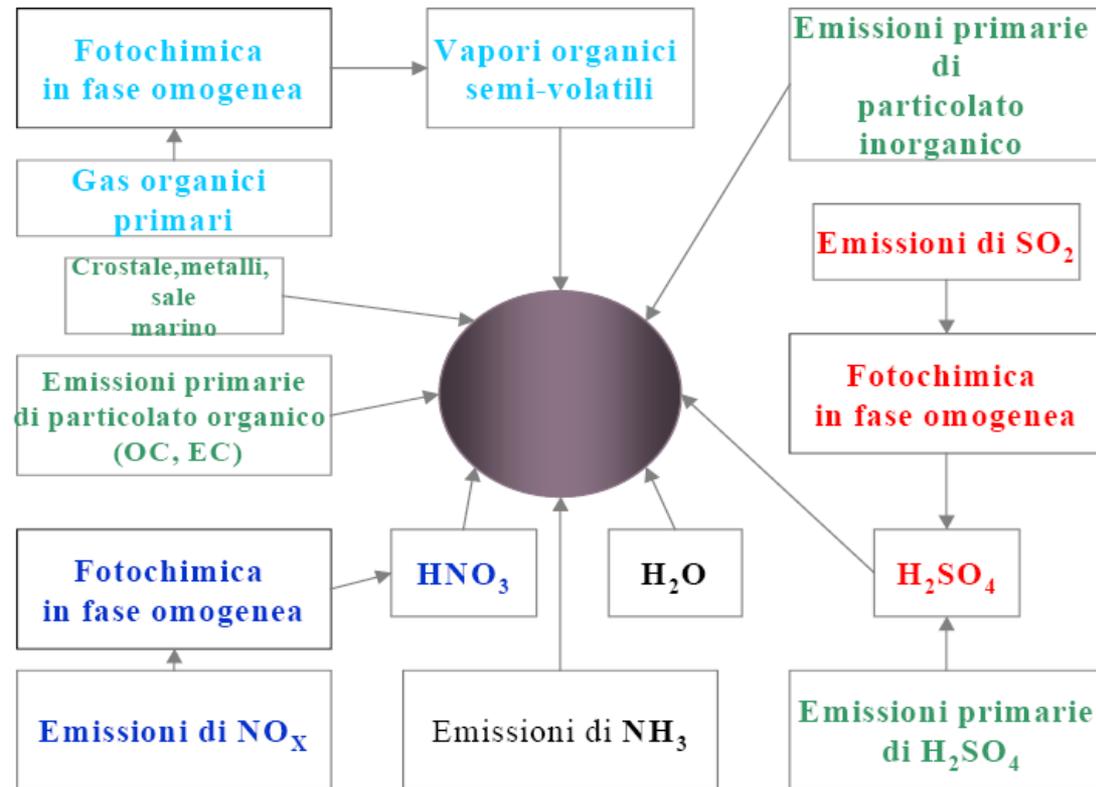
The IARC evaluation showed an increasing risk of lung cancer with increasing levels of exposure to particulate matter and air pollution. Although the composition of air pollution and levels of exposure can vary dramatically between locations, the conclusions of the Working Group apply to all regions of the world.

Composizione chimica

La composizione chimica è funzione delle sorgenti e quindi delle dimensioni del particolato.



<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/Aerosols>



Composizione chimica

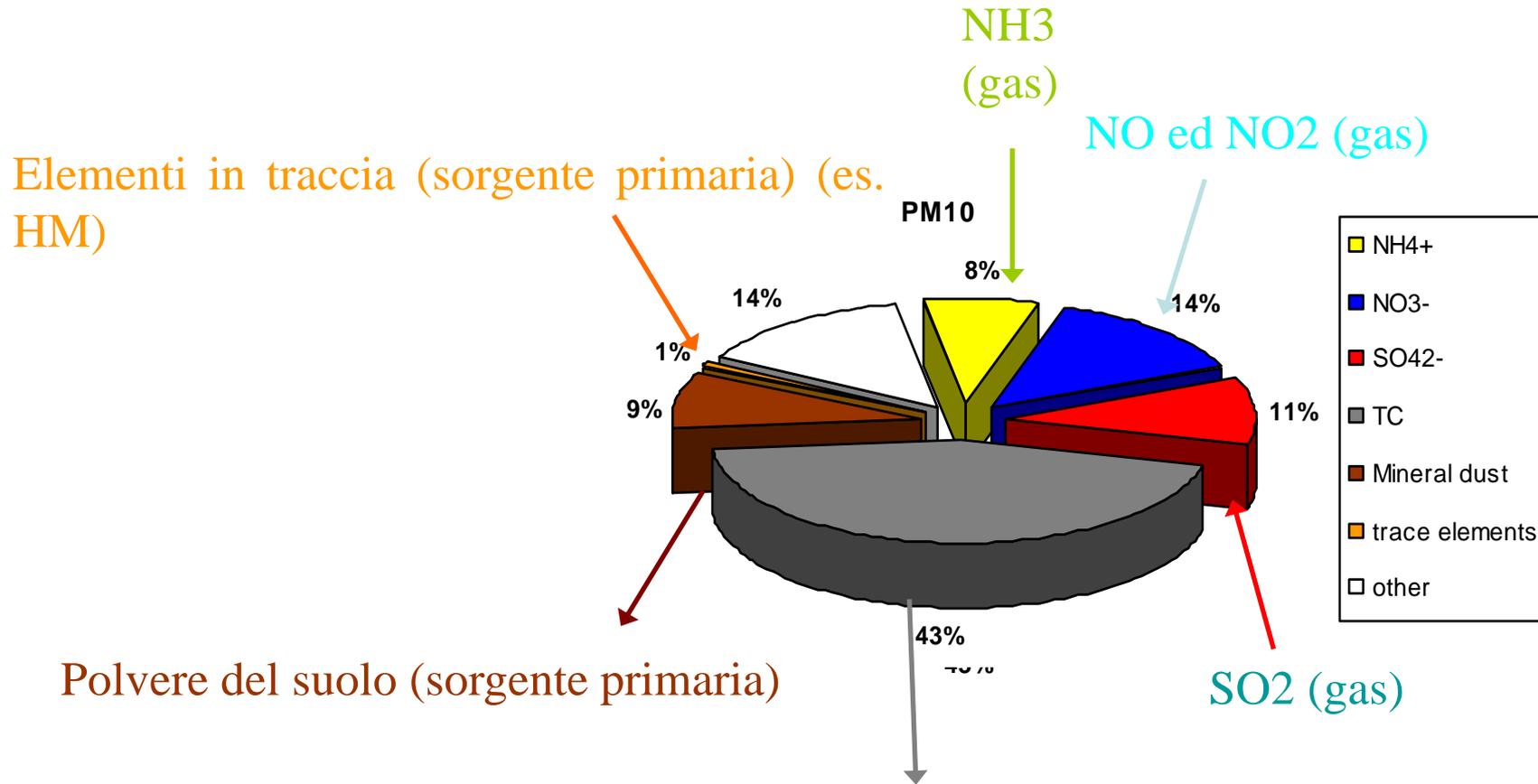
La composizione media del particolato varia con la dimensione delle particelle, la stagione e la collocazione geografica.

Le particelle grossolane sono costituite da polveri risospese da suoli, strade ecc., ceneri volanti, ossidi di elementi cristallini, spray marini, frammenti animali e vegetali ecc.

Derivano perlopiù da solidi e liquidi attraverso processi meccanici come erosione, attriti, urti, abrasione tra superfici, evaporazione di spray. NaCl, Silicati sono tra i composti più abbondanti.

Il particolato fine ($PM_{2.5}$) è costituito generalmente da prodotti dei processi di combustione o particolato secondario. Quindi sono costituiti principalmente di solfati, nitrati, composti organici, carbonio elementare (soot), sali di ammonio e metalli in tracce.

PM e COMPOSIZIONE CHIMICA



Composti carboniosi = carbonio elementare + composti organici

Circa il 60% della frazione di carbonio organico è ancora chimicamente non caratterizzata.

Componenti Inorganici

La composizione media del particolato varia con la dimensione delle particelle, la stagione e la collocazione geografica.

La componente inorganica:

Nelle atmosfere inquinate, sono costituite da sali, ossidi, composti azotati, solforati, metalli vari e radionuclidi.

Nelle aree costiere particelle di cloruro di sodio.

I principali elementi in tracce ($\sim 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sono Al, Ca, C, Fe, K, Na e Si.

Probabili fonti degli elementi:

- Al, Fe, Ca, Si: erosione del suolo, polveri di rocce, combustione di carbone;
- C: combustione incompleta di combustibili carbonacei;
- Na, Cl: aerosol marino, cloruri provenienti da incenerimento rifiuti contenenti alogenuri polimerici;
- Sb, Se: elementi molto volatili, forse provenienti da combustione di petrolio, carbone o rifiuti;
- V: combustibili fossili
- Zn: solitamente si trova in piccole particelle, forse da combustione;
- Pb: combustione di rifiuti e di alcuni combustibili per autovetture (fino al 2002).

Particelle carboniose, derivanti da processi di combustione, grazie all'elevate proprietà di adsorbimento, possono trasportare inquinanti gassosi, altro particolato, e catalizzare importanti reazioni atmosferiche (es., $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$)

Composizione Chimica

Ammonio

Presente in forma di Solfato , Bisolfato, Nitrato, è uno dei componenti secondari più importanti soprattutto nel PM2.5

Cloruri

Presenza tipica di aerosol costieri, ma proveniente anche da materiali antigelo e da emissioni primarie di Acido cloridrico.

Solfati

In prevalenza solfato e bisolfato di Ammonio.

L'acido solforico deriva dalla SO₂ attraverso diversi meccanismi (fonte secondaria): per azione del radicale OH in fase gassosa

azione di O₃ o H₂O₂ e O₂ in fase acquosa

I contributi primari sono di origine antropica come i motori diesel.

Nitrati

Dalla conversione in acido nitrico degli NO_x atmosferici e successiva neutralizzazione prevalentemente in nitrato di ammonio.

È tra i più importanti componenti secondari del PM2.5

The **URG-9000D Ambient Ion Monitor (AIM)** is a scientifically-advanced, multi-pollutant monitoring method which allows for continuous measurements of particle sulfate, nitrate, ammonium, chloride, potassium, magnesium, calcium and sodium. At the same time, the AIM provides time-resolved gas measurements of sulfur-dioxide, nitric acid and ammonia.



URG-9000D Ambient Ion Monitor

<http://www.urgcorp.com/systems/realtime-aim-systems/anion-and-cation-particle-and-gas-system-9000d>

I METALLI PESANTI

	Essenziale per la salute	Tossicità	Cancerogeno	Teratogenico		Essenziale per la salute	Tossicità	Cancerogeno	Teratogenico
Alluminio		S	S	P/E	Magnesio	Y	t		
Antimonio		t			Manganese	Y	t	P	E
Argento		t	P		Mercurio		T		Y/E
Arsenico	P	T	Y	Y/E	Molibdeno	Y	t		Y
Bario	?	t			Nichel	P	T	Y	
Berillio	?	T	Y ⁽¹⁾	P	Niobio	P			
Bismuto		S			Oro		S		
Boro	P				Palladio			P	
Bromo	?				Piombo	?	T	Y	Y/E
Cadmio		T	Y ⁽¹⁾	Y/E	Platino		S		
Calcio	Y				Potassio	Y			
Cobalto	Y	t	Y		Rame	Y	t	S	E
Cromo	Y	T	Y ⁽¹⁾⁽²⁾		Selenio	Y	t	P	Y/E
Ferro	Y	t	S		Stagno	P	t	S ⁽³⁾	
Fluoro	H				Stronzio	P			
Fosforo	Y				Tallio		t		Y/E
Gallio		S	P		Tellurio		t		Y/E
Iodio	Y				Titanio		t	P	
Ittrio			P		Vanadio	P	t		
Lantanio	?				Zinco	Y	t	P	Y/E
Litio	P	S		Y/E	Zirconio			Y	
					Zolfo	Y			

Y = provato o stabilito (cobalto e zolfo sono inclusi come "Y" in quanto costituenti di vitamine o proteine).

P = possibile o sospetto

? = probabile nutriente

S = richiede particolari condizioni

E = embriocida

T = metallo tossico con effetti multipli

t = metallo con possibili effetti tossici

(1) = cancerogeno per gli esseri umani solo per inalazione

(2) = Cr⁶⁺ è considerato cancerogeno, Cr³⁺ no

(3) = cancerogeno solo in forma organica

Metalli potenzialmente pericolosi per la salute, anche in tracce

<i>Elemento</i>	<i>Fonti</i>	<i>Effetti sulla salute</i>
Nichel	Nafta, oli residui, carbone, fumo di tabacco, sostanze chimiche e catalizzatori, acciaio e leghe non ferrose	Cancro polmonare
Berillio	Carbone, industria (elettrica nucleare)	Avvelenamento acuto e cronico, cancro
Boro	Carbone, agenti pulenti, medicinali, manifattura del vetro, altre industrie	Non tossico eccetto come borani
Germanio	Carbone	Scarsa tossicità
Arsenico	Carbone, petrolio, detersivi, insetticidi	Può causare cancro
Selenio	Carbone, zolfo	Carie dentaria, cancerogeno su topi, essenziale per mammiferi in piccole quantità
Ittrio	Carbone, zolfo	Cancerogeno su topi
Mercurio	Carbone, batterie, altre industrie	Danno del sistema nervoso
Vanadio	Petrolio, prodotti chimici e catalizzatori, acciaio e leghe non ferrose	Probabilmente nessun pericolo agli attuali livelli
Cadmio	Carbone, estrazione zinco, condotte d'acqua e tubi, fumo di tabacco	Può causare malattie cardiovascolari, ipertensione, interferisce con metabolismo di Zn e Cu
Piombo	Gas di scarico autoveicoli e pitture (in passato), altre industrie	Danni al cervello, convulsioni, disordini comportamentali, morte

Composizione di PM_{2.5} e PM₁₀ a Milano

	Winter		Summer	
	PM10 (ng m ⁻³)	PM2.5 (ng m ⁻³)	PM10 (ng m ⁻³)	PM2.5 (ng m ⁻³)
Conc.	110 000 ± 50 000	70 000 ± 40 000	74 000 ± 26 000	51 000 ± 22 000
Al	1560 ± 670	170 ± 85	1280 ± 760	250 ± 110
Si	4390 ± 2000	245 ± 140	3930 ± 2400	700 ± 300
S	4100 ± 1850	2980 ± 1400	2640 ± 1250	2280 ± 1000
K	660 ± 300	390 ± 210	300 ± 140	135 ± 35
Ca	1550 ± 620	80 ± 40	1280 ± 1580	100 ± 60
Ti	75 ± 35	9 ± 3	50 ± 30	13 ± 8
V	9 ± 3	7 ± 3	< 12	< 12
Cr	14 ± 10	5 ± 1	< 10	< 10
Mn	45 ± 25	15 ± 9	25 ± 10	11 ± 5
Fe	2440 ± 1400	210 ± 100	1230 ± 640	170 ± 80
Ni	10 ± 5	7 ± 3	< 6	< 6
Cu	90 ± 55	21 ± 9	45 ± 20	14 ± 6
Zn	285 ± 140	145 ± 70	140 ± 60	75 ± 30
Br	90 ± 60	65 ± 40	25 ± 15	25 ± 11
Pb	310 ± 170	190 ± 110	120 ± 55	85 ± 40

Atmospheric Environment 35 (2001) 4639–4650

https://www.researchgate.net/publication/234056420_Characterisation_of_PM10_and_PM25_particulate_matter_in_the_ambient_air_of_Milan_Italy

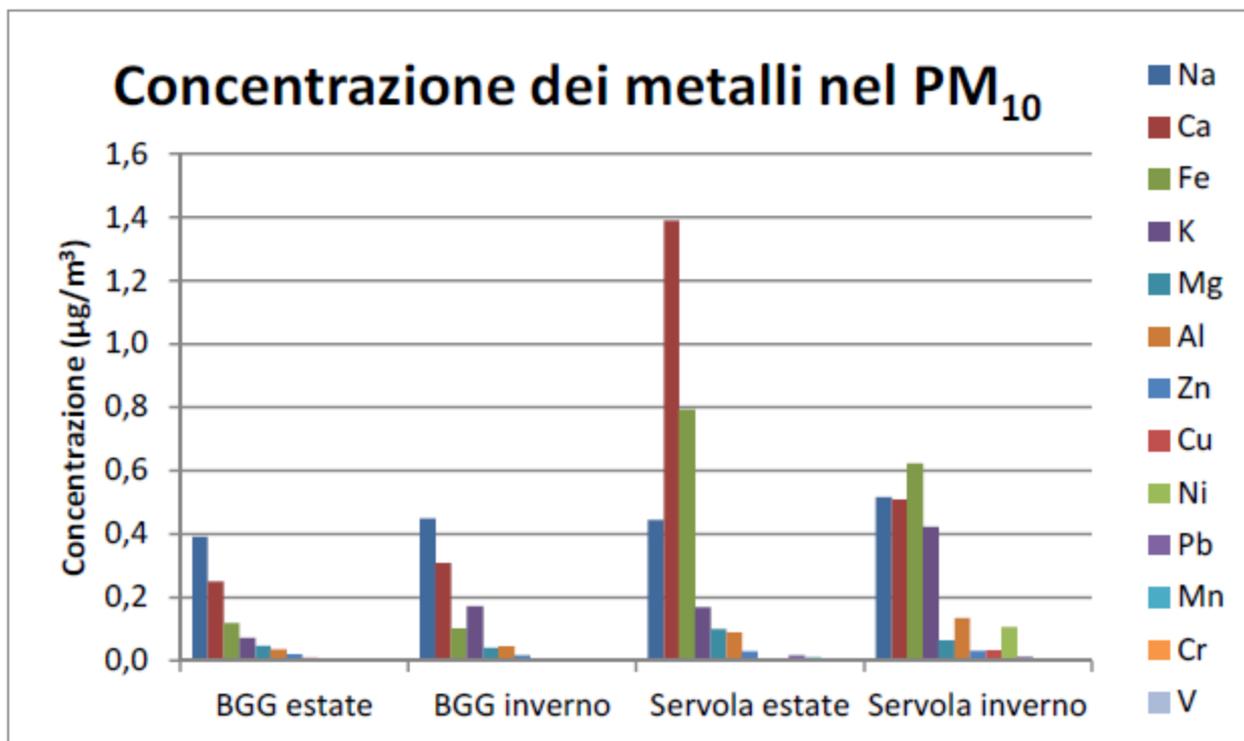


Figura 1.11: concentrazione dei metalli nei filtri raccolti a Borgo Grotta Gigante (BGG) e Servola in estate ed inverno. I metalli sono disposti nell'ordine decrescente identificato in BGG estate per evidenziare arricchimenti negli altri casi.

Particelle organiche

Carbonio Organico

(Con i nitrati la componente più abbondante del PM_{2.5} e spesso del PM₁₀)

Di origine primaria e secondaria.

Per quest'ultima si identificano 3 meccanismi:

1. Condensazione di prodotti di ossidazione fotochimiche (aldeidi, acidi organici e idrossiperossidi)
2. Adsorbimento su particelle solide (SVOC, IPA, PCB, DIOSSINE)
3. Dissoluzione di gas solubili e reazione nelle particelle (SO₂)

Carbonio Elementare

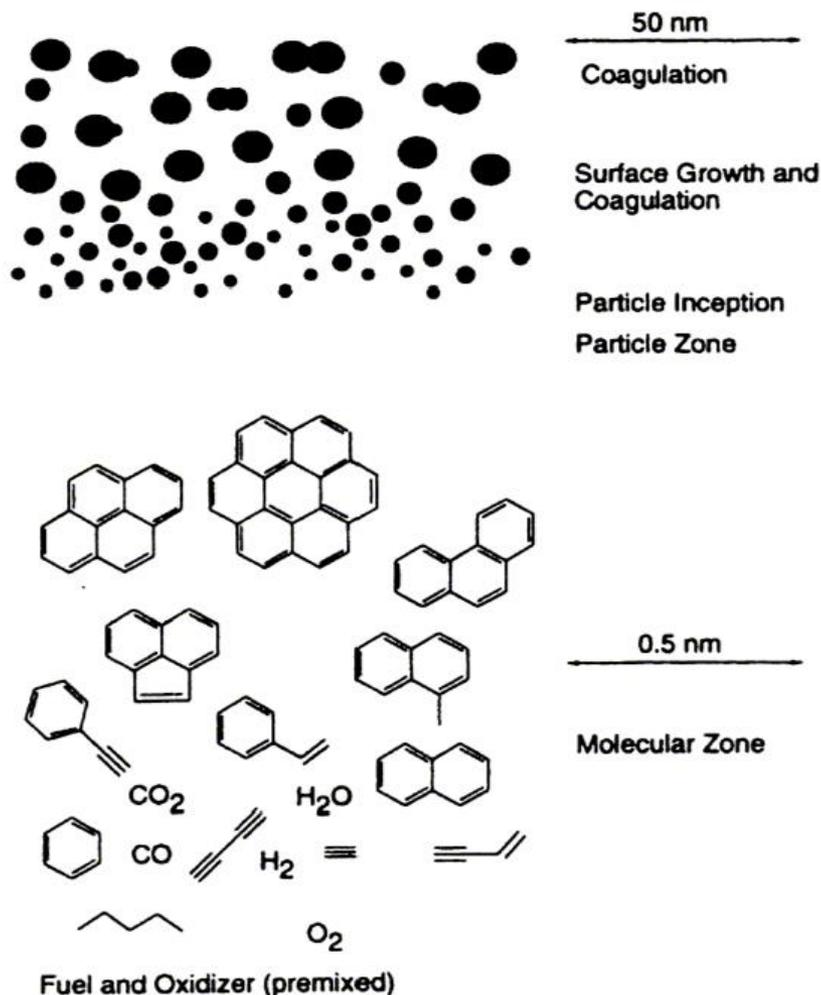
Di origine primaria, in prevalenza dalla combustione.

Oltre al carbonio Elementare in senso stretto questa frazione comprende organici non volatili ad alto peso molecolare e di colore nero tipo tar, sostanze biogeniche e coke.

Particelle organiche da combustione

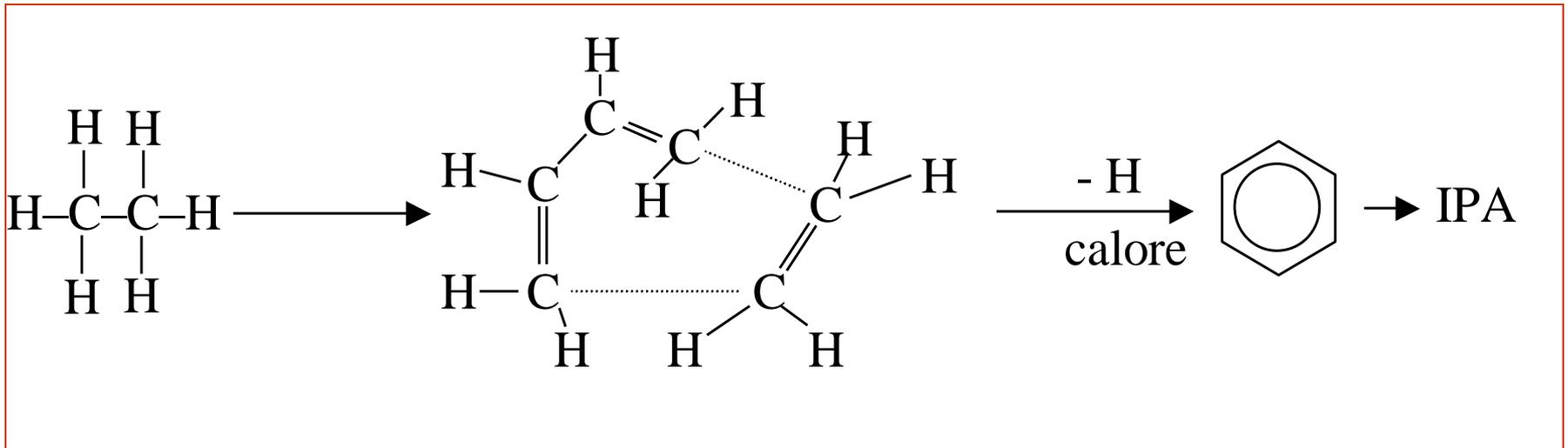
La combustione di materiale organico, dà luogo alla formazione di sottoprodotti quali gli IPA, fuliggini (soot, fly ash), ecc

Si originano principalmente da motori a combustione interna. Più di 100 composti misurati quantitativamente su particolato emesso da auto a benzina e autocarri diesel, tra cui:
n-alcani, acidi *n*-alcanoici, benzaldeidi, acidi benzoici, azanaftaleni, idrocarburi policiclici aromatici (IPA)



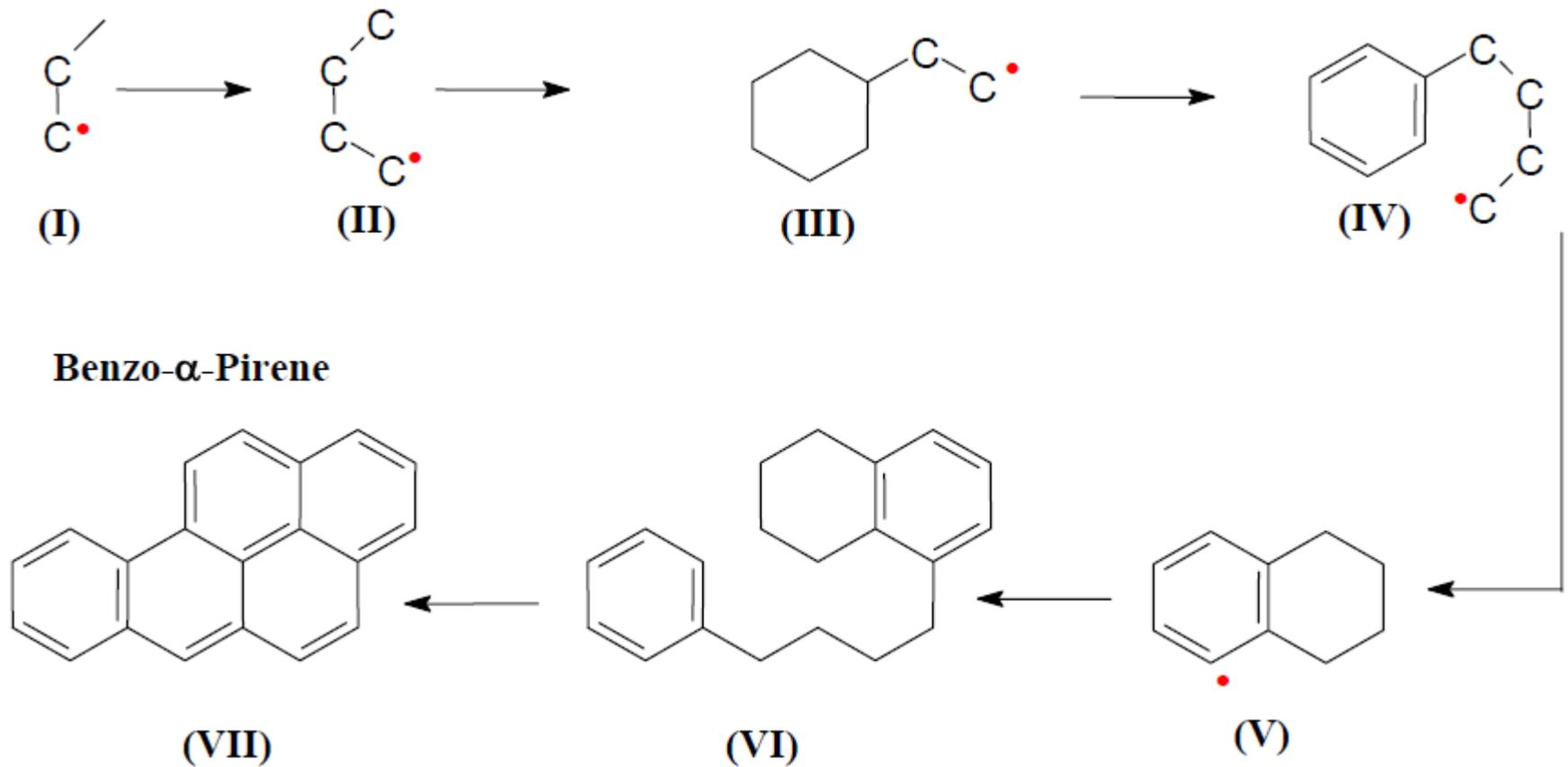
Particelle organiche

Gli IPA si formano in condizioni di carenza di ossigeno, per pirosintesi, a $T > 500^{\circ}\text{C}$ (rottura legami C–C e C–H e deidrogenazione). Es:



Tendenza a formare IPA per pirosintesi:
aromatici > cicloolefine > olefine > paraffine.

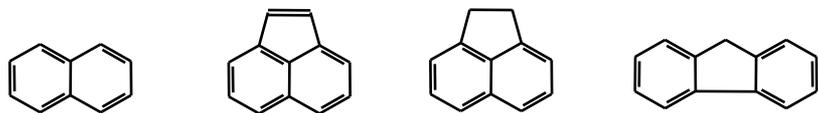
Particelle organiche: formazione degli IPA



Benzo- α -Pirene

Lista EPA - IPA prioritari

Gli IPA sono particelle organiche di grande interesse tossicologico.

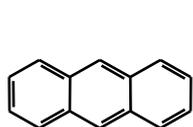


naphthalene

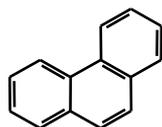
acenaphthylene

acenaphthene

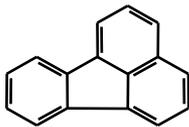
fluorene



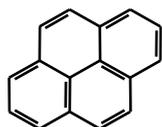
anthracene



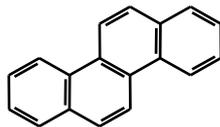
phenanthrene



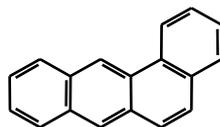
fluoranthene



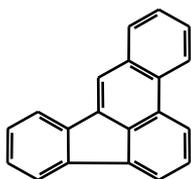
pyrene



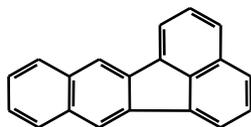
chrysene



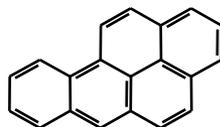
benzo[a]anthracene*



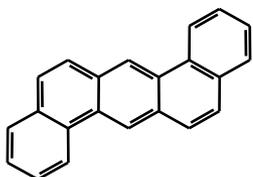
benzo[b]fluoranthene



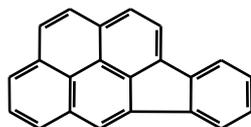
benzo[k]fluoranthene



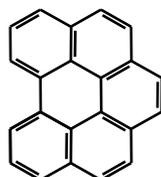
benzo[a]pyrene*



dibenzo[a,h]anthracene*



indeno[1,2,3-cd]pyrene



benzo[ghi]perylene

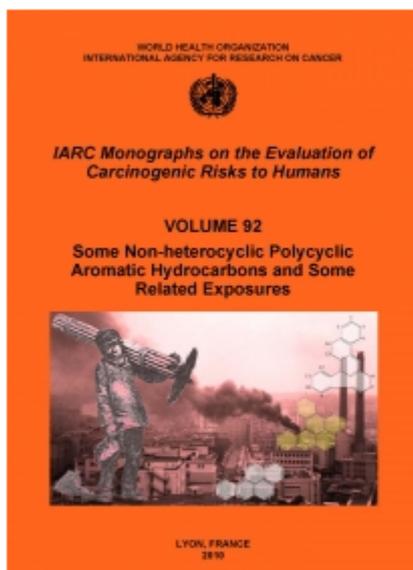
Tabella 3.3. Stima del potere carcinogenico di alcuni IPA

Nome	IARC (1)	US EPA (2)	US EPA RPF (3)	TEF
Acenafte	N/A	N/A	NA	0.001
Acenafilene	N/A	D	NA	0.001
Antracene	3	D	NA	0.01
Benzo[a]antracene	2A	B2	0.1	0.1
Benzo[a]pirene	2A	B2	1	1
Benzo[e]pirene	3	N/A	-	-
Benzo[b]fluorantene	2B	B2	0.1	0.1
Benzo[ghi]perilene	3	N/A	NA	0.01
Benzo[j]fluorantene	2B	N/A	-	-
Benzo[k]fluorantene	2B	B2	0.01	0.1
Crisene	3	B2	0.01	0.01
Dibenzo[ah]antracene	N/A	B2	1	5
Fluorantene	3	D	NA	0.001
Fluorene	3	N/A	NA	0.001
Indeno[1,2,3-cd]pirene	2B	B2	0.1	0.1
Naftalene	3	D	NA	0.001
Fenandrene	3	D	NA	0.001
Pirene	3	D	NA	0.001

(1) N/A = dato non disponibile. 2A = probabile carcinogeno per l'uomo. 2B = possibile carcinogeno per l'uomo. 3 = non classificato.

(2) N/A = dato non disponibile. B2 = probabile carcinogeno per l'uomo. D = non classificato.

(3) NA = non è correttamente considerato essere carcinogeno.



Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 92

IARC

ISBN-13 (Print Book)

978-92-832-1292-8

ISBN-13 (PDF)

978-92-832-1592-9

Formats

 PRINT BOOK

 PDF

Other languages

No other languages

[CONTACT US](#)

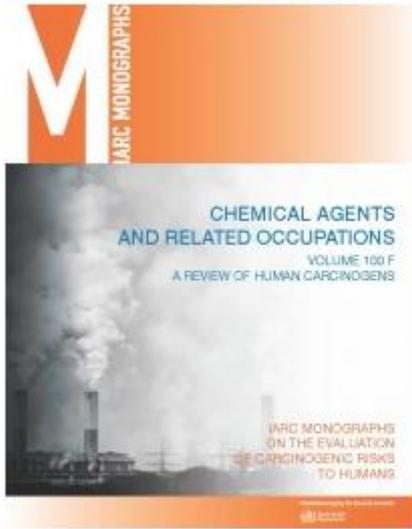
[Monographs Programme](#)

2010

<https://publications.iarc.fr/110>

2010

<https://publications.iarc.fr/110>



Chemical Agents and Related Occupations

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 100F

IARC

ISBN-13 (Print Book)

978-92-832-1323-9

ISBN-13 (PDF)

978-92-832-0138-0

<https://publications.iarc.fr/123>

2018

→ ↻ 🏠 monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/06/mono100F-14.pdf

mono100F-14.pdf

1 / 34 | — 100% + | 📄 🔗

BENZO[a]PYRENE

Benzo[a]pyrene was considered by previous IARC Working Groups in 1972, 1983, and 2005 (IARC, 1973, 1983, 2010). Since that time new data have become available, which have been incorporated in this *Monograph*, and taken into consideration in the present evaluation.

Benzo[a]pyrene is *carcinogenic to humans* (Group 1).

In making the overall evaluation, the Working Group took the following into consideration:

The strong and extensive experimental evidence for the carcinogenicity of benzo[a]pyrene in many animal species, supported by the consistent and coherent mechanistic evidence from experimental and human studies provide biological plausibility to support the overall classification of benzo[a]pyrene as a human carcinogen (Group 1).

In caso di esposizione in organismi con sistemi enzimatici CyP450

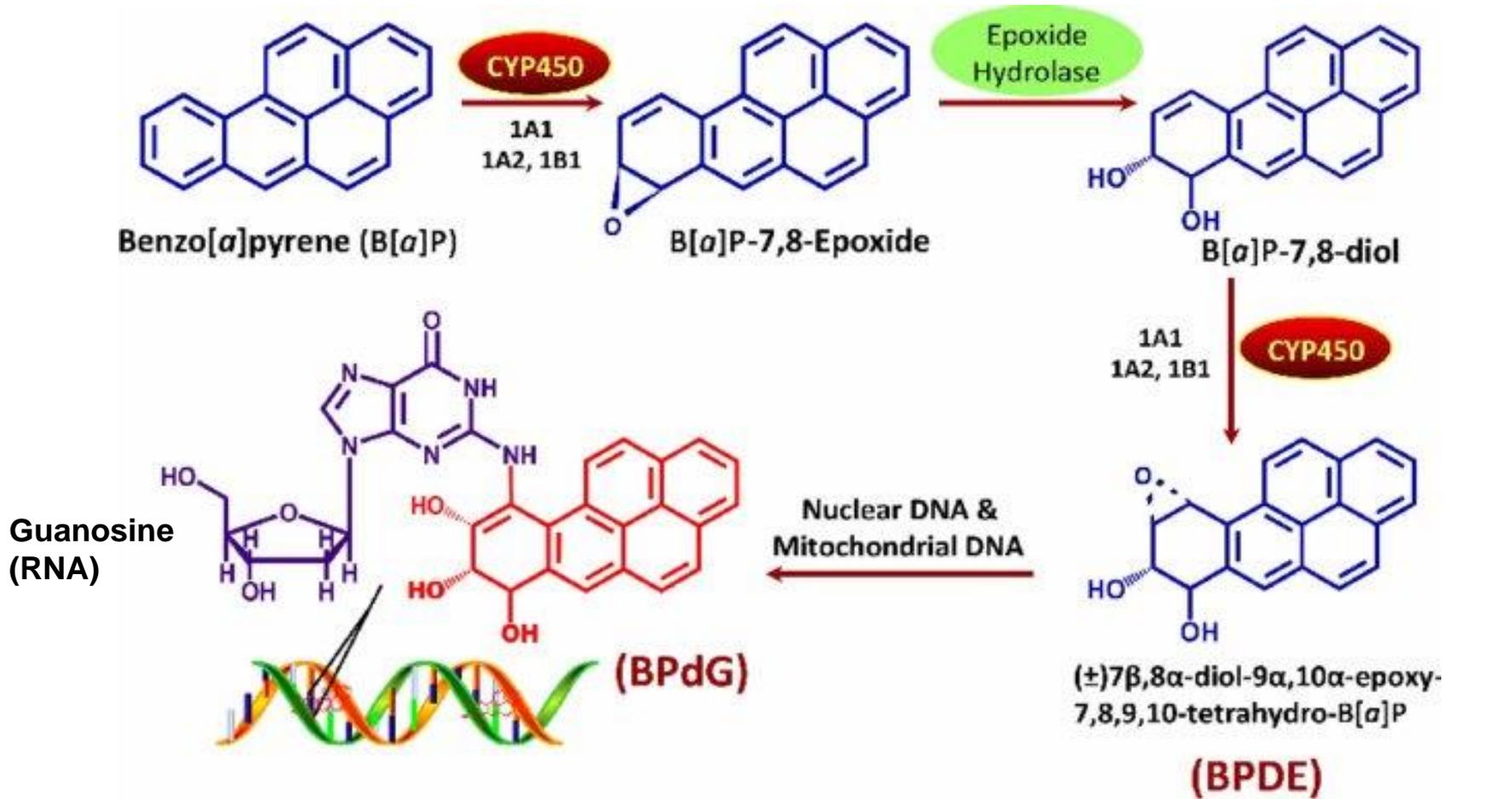
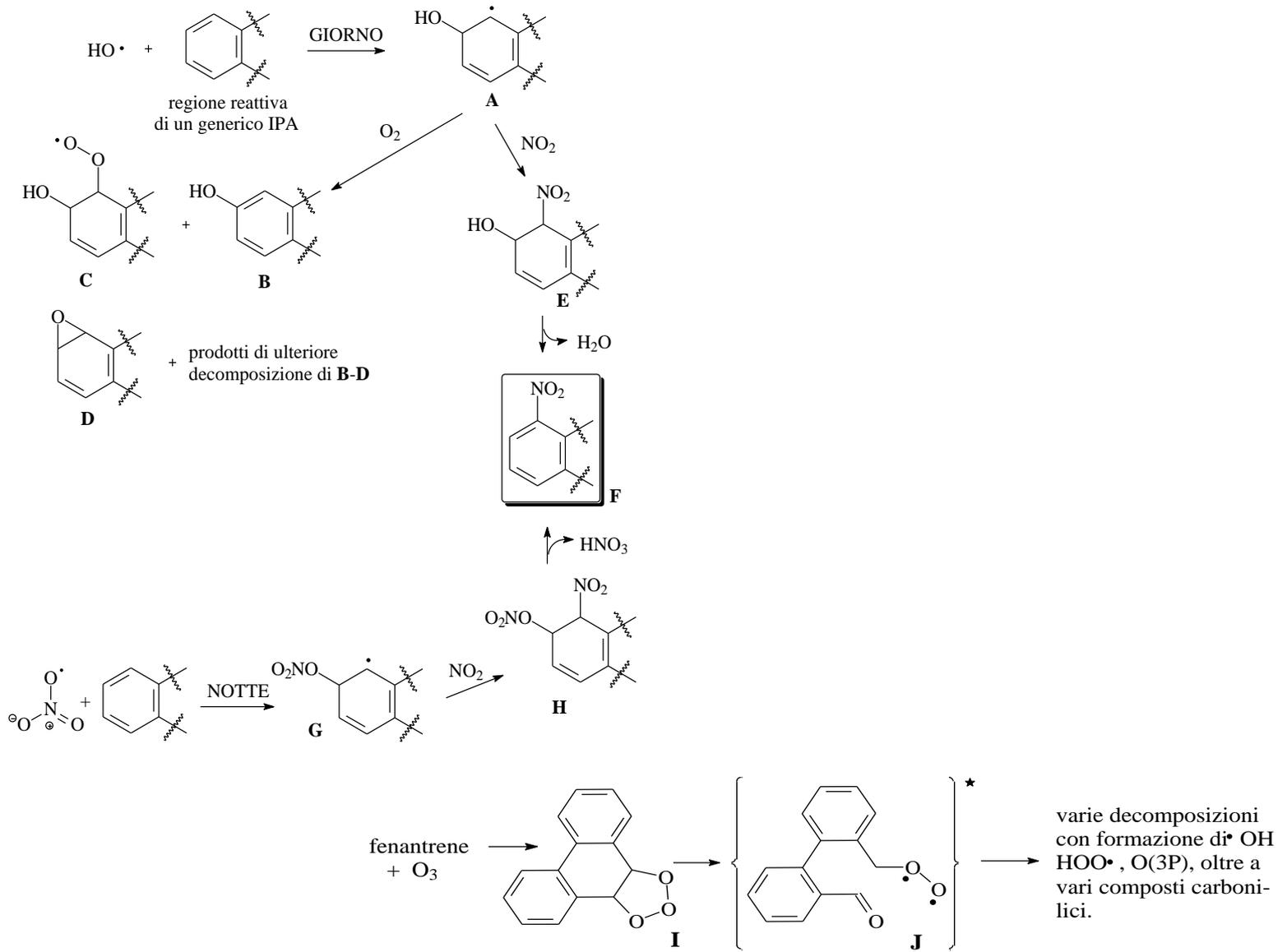


Figure 1. Benzo[a]pyrene (B[a]P) bioactivation. Major mechanism of DNA binding by B[a]P, a pro-carcinogenic PAH.

In aria però...

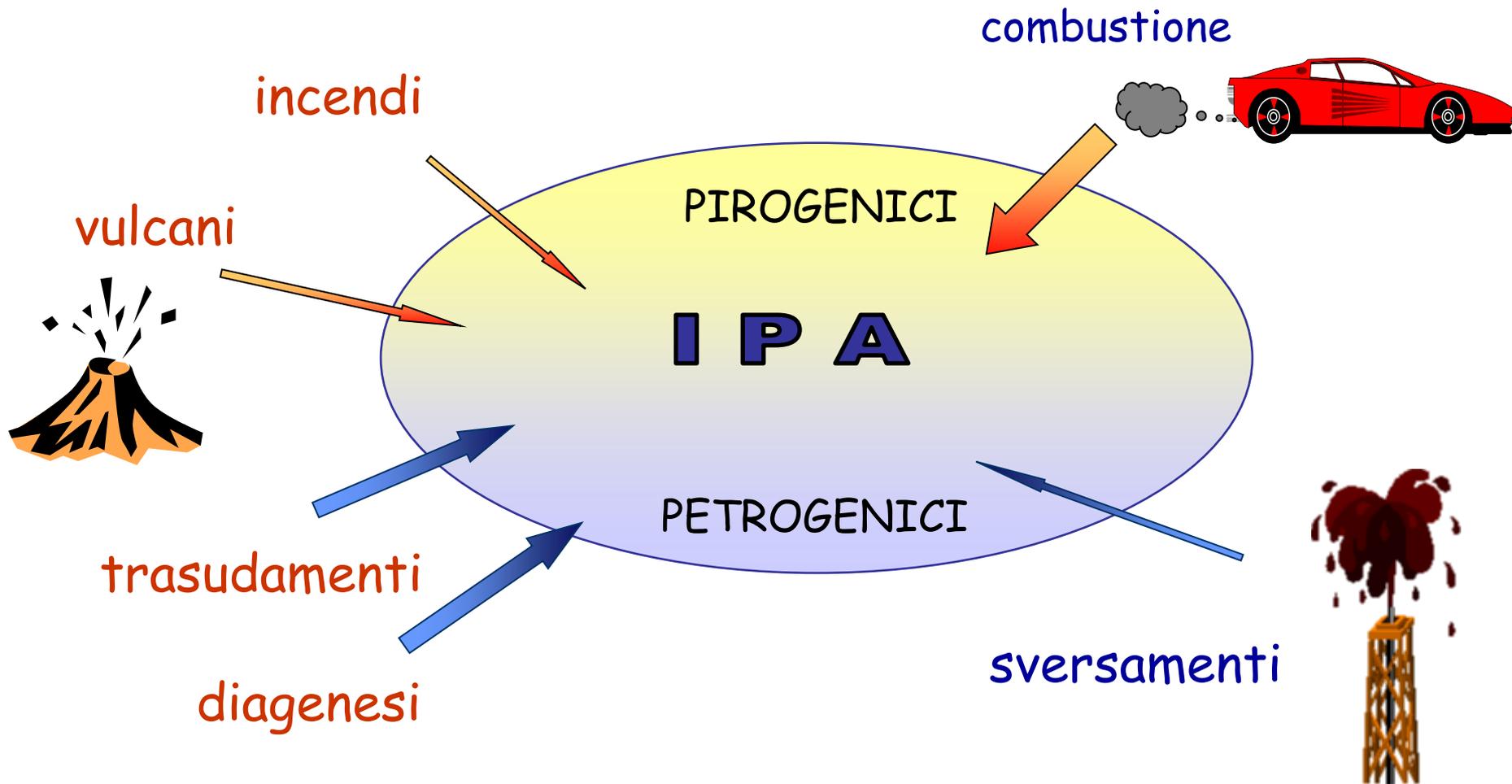


Esempi di reazioni di decomposizione ossidativa in troposfera degli IPA.

ORIGINE DEGLI IPA NELL'AMBIENTE

NATURALE

ANTROPICA



Caratteristiche degli Idrocarburi policiclici aromatici :

Petrogenici: petrolio e i suoi prodotti di raffinazione.

Sono caratterizzati da famiglie di omologhi dove il capostipite non alchilato ha abbondanza relativa minore rispetto agli omologhi alchilati.

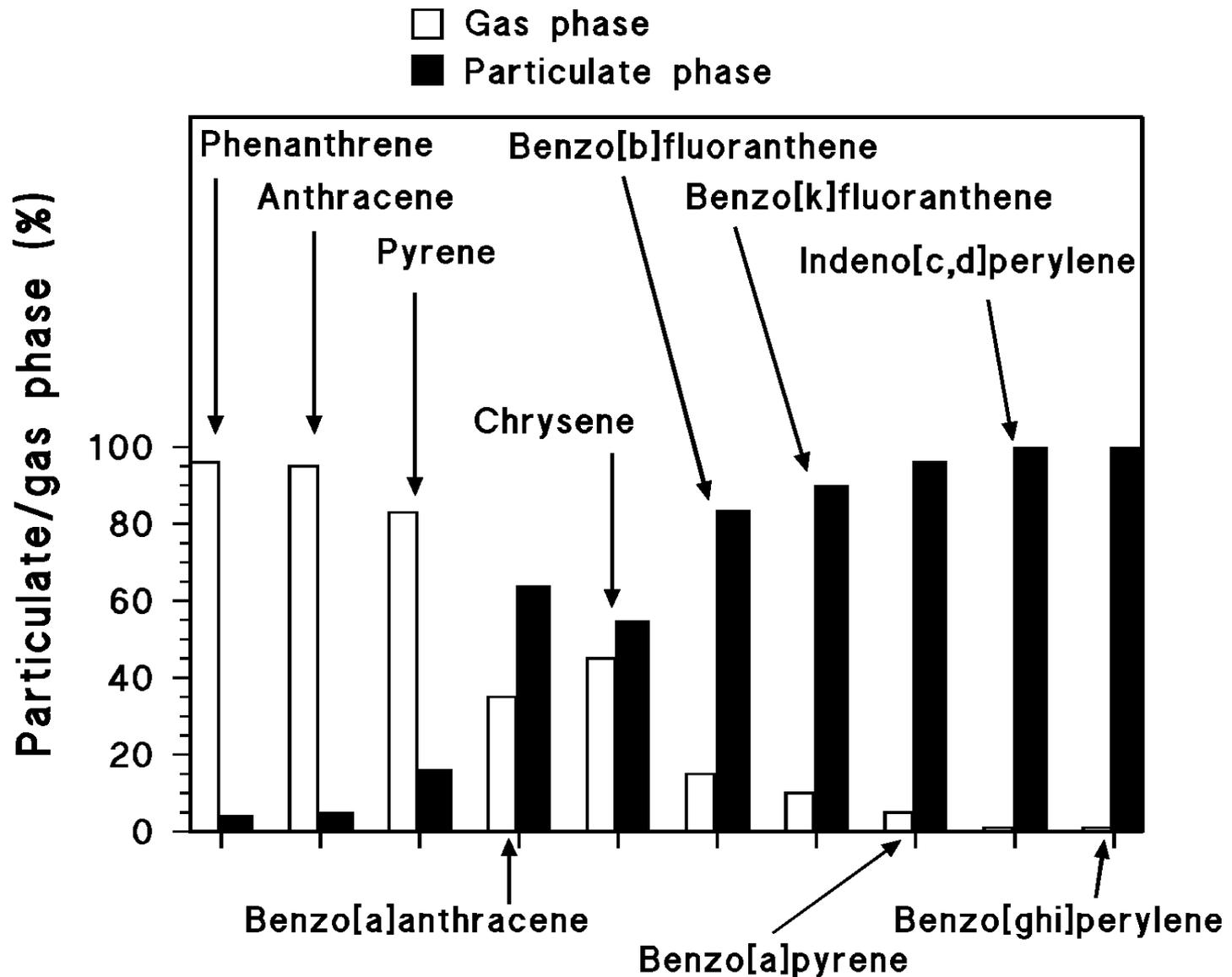
Biogenici: idrocarburi prodotti da processi biologici.

es. Retene, Perilene.

Pirogenici: composti generati dai processi di combustione.

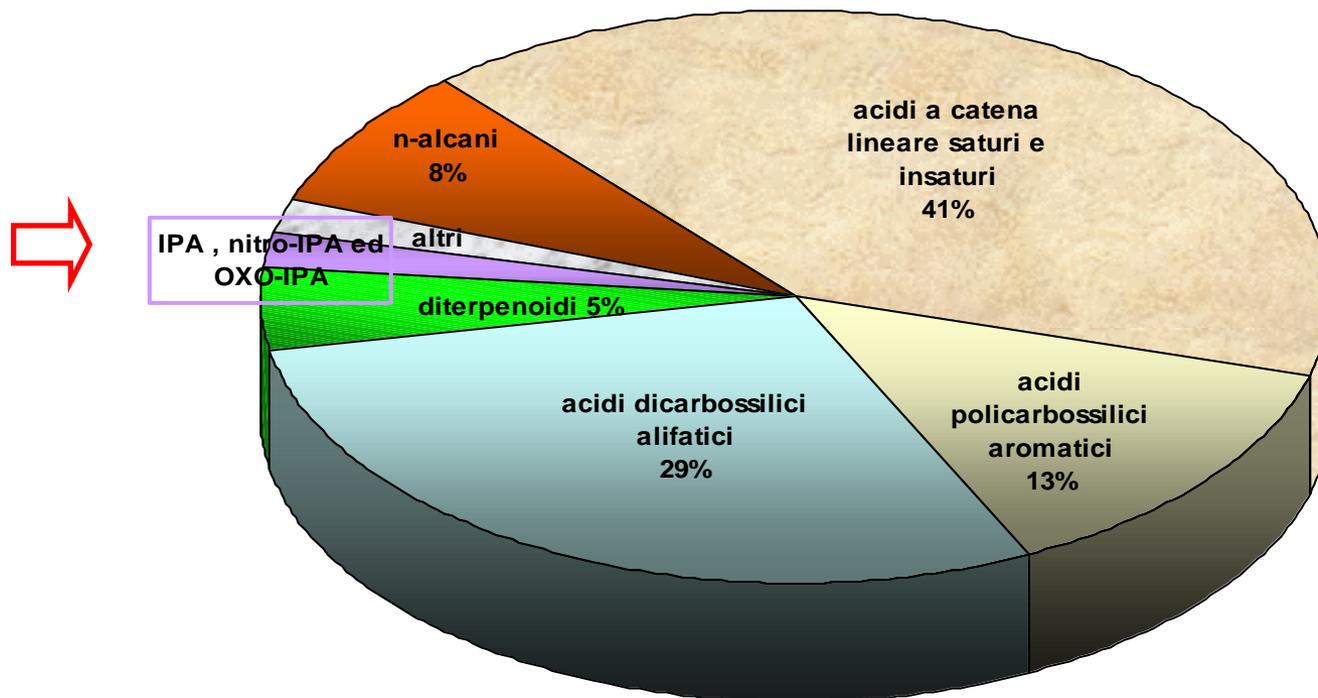
Sono caratterizzati da famiglie di Ipa omologhi a 3, 4 e 5 anelli dove il capostipite non alchilato ha abbondanza relativa maggiore rispetto agli omologhi alchilati. Fluorantene e pirene sono generalmente i più abbondanti.

Ripartizione tra fase solida e gassosa degli IPA in atmosfera



Composizione media del particolato organico

Oltre il 50% della frazione di carbonio organico è ancora chimicamente non caratterizzata.



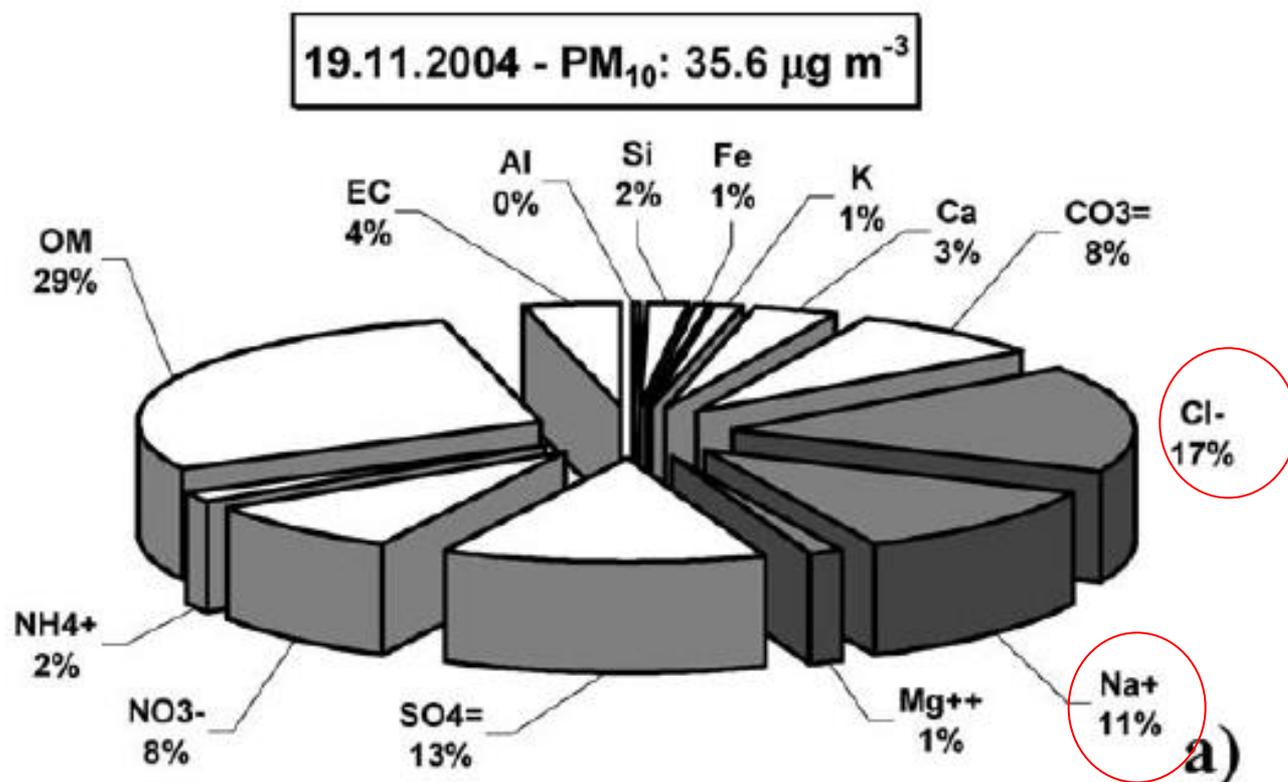
Gli idrocarburi policiclici aromatici sono una frazione minima della massa totale di PM (< 0,01% del PM10) ma molto importanti a livello tossicologico perché alcuni mutageni benzo[a]pirene

TOLLOI

Esempio

Composizione chimica del PM₁₀ campionato vicino a Montelibretti (Roma)

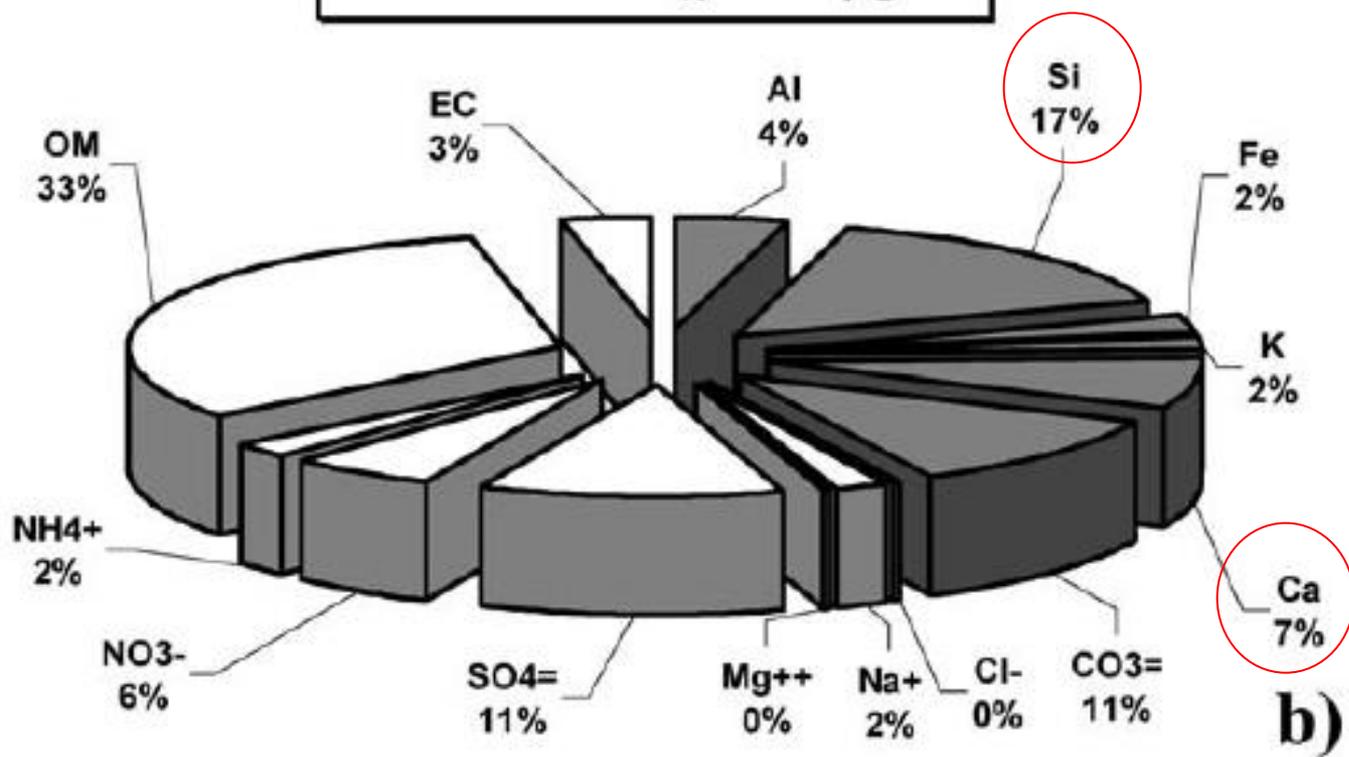
Evento di Spray marino



Esempio

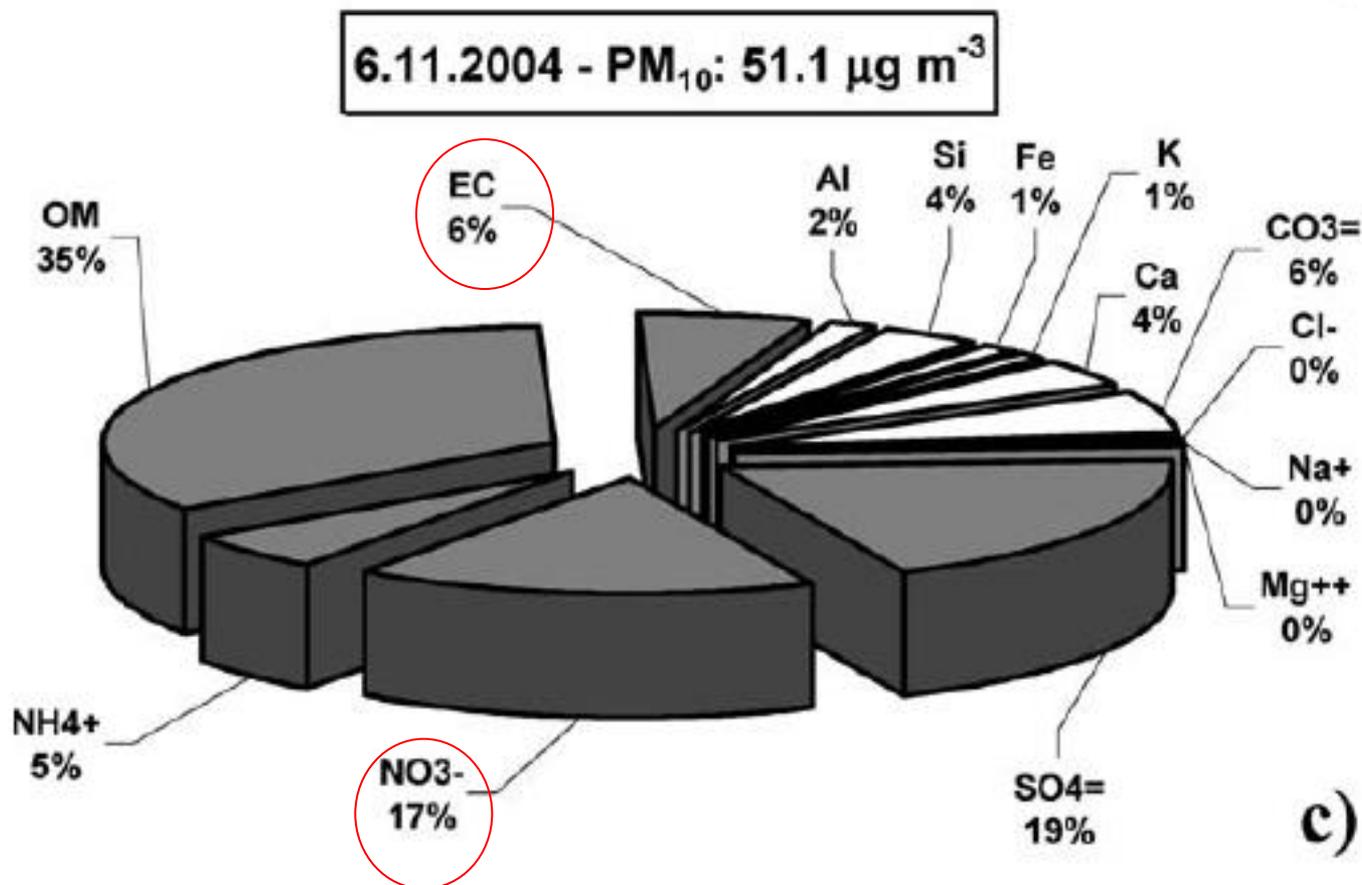
Evento di Sharan Dust

31.10.2004 - PM₁₀: 45.8 $\mu\text{g m}^{-3}$

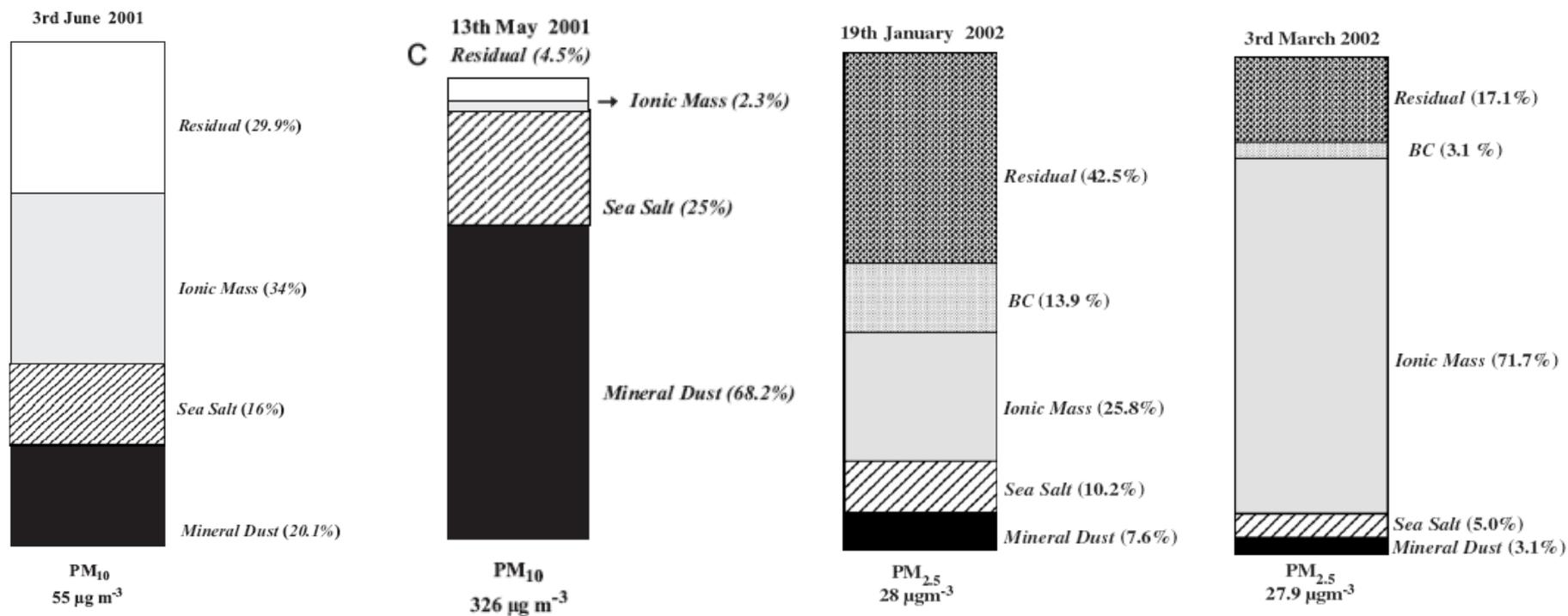


Esempio

Stabilità atmosferica



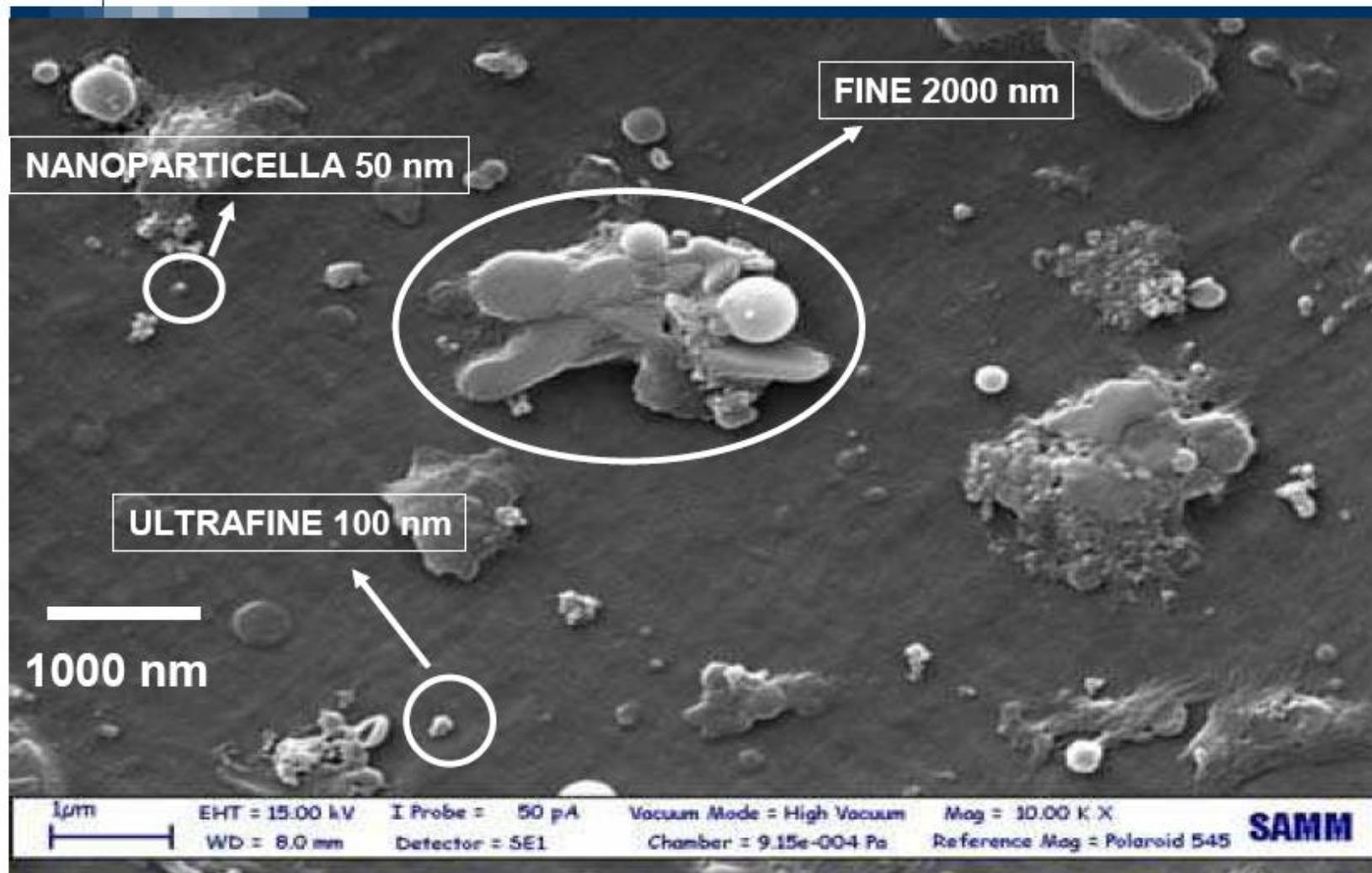
Esempi di caratterizzazione chimica di PM10 e PM2.5



Saharan dust



PARTICOLATO ATMOSFERICO - MILANO



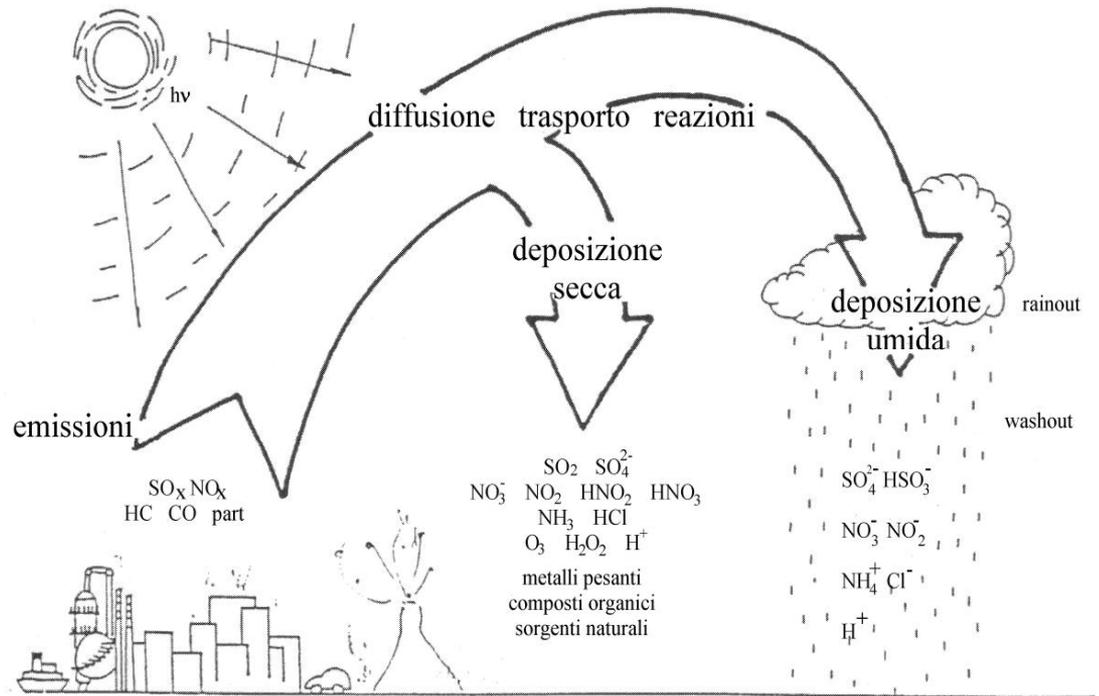
ESPOSIZIONE CRONICA

Studi epidemiologici effettuati in diverse città europee indicano che ad un incremento delle concentrazioni di PM10 di $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ corrisponde un incremento dello 0.5% della mortalità totale prematura in caso di esposizione episodica/ breve termine, e un incremento fino al 5% per esposizione sul lungo periodo/tutta la vita (Samet et al., 2000)

Rimozione naturale delle particelle

Sedimentazione: particelle abbastanza grandi, con dimensioni superiori a $1\ \mu\text{m}$.

Moti convettivi (moti regolari) e **i moti turbolenti** (moti irregolari) delle masse d'aria provvedono a depositare le particelle sulla superficie, soprattutto quelle con dimensioni inferiori a $0.1\ \mu\text{m}$.



Le particelle con dimensioni comprese tra 0.1 e $1\ \mu\text{m}$ sono quelle con maggior tempo di permanenza in atmosfera (15 giorni) perché non interessate da nessuno dei due processi di deposizione precedenti. Tali particelle (soprattutto quelle solubili) danno luogo alla condensazione del vapor acqueo e sono le principali responsabili della formazione delle nubi. La loro rimozione dall'atmosfera avviene attraverso le piogge o, più in generale, attraverso le deposizioni umide (neve, nebbia, grandine ecc.).

Rimozione naturale delle particelle

Deposizioni umide (wet): insieme dei processi tramite i quali i contaminanti atmosferici sono trasportati al suolo in una delle varie forme di precipitazione (pioggia, neve, nebbia). L'attacco dei contaminanti all'acqua atmosferica può avvenire per:

- rainout = rimozione a livello della nuvola attraverso nucleazione
- washout = abbattimento al di sotto della nuvola per impatto della precipitazione con le sostanze presenti in troposfera

Deposizioni secche (dry): insieme di tutti i processi tramite i quali gas, aerosol e particolato presenti in atmosfera sono trasferiti alla superficie terrestre, esclusi quelli associati ad eventi di precipitazione umida. L'aggettivo "secco" si riferisce solo ai meccanismi di trasporto, non alla natura della superficie.

Deposizioni acide umide: complesso dei fenomeni che contribuiscono ad alterare il valore di acidità naturale delle deposizioni, rendendo il loro pH inferiore a 5,56, valore calcolato dall'equilibrio di dissociazione della CO₂ naturalmente presente in atmosfera (350 ppm):



$$H_{(25^\circ\text{C})} = 3.38 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

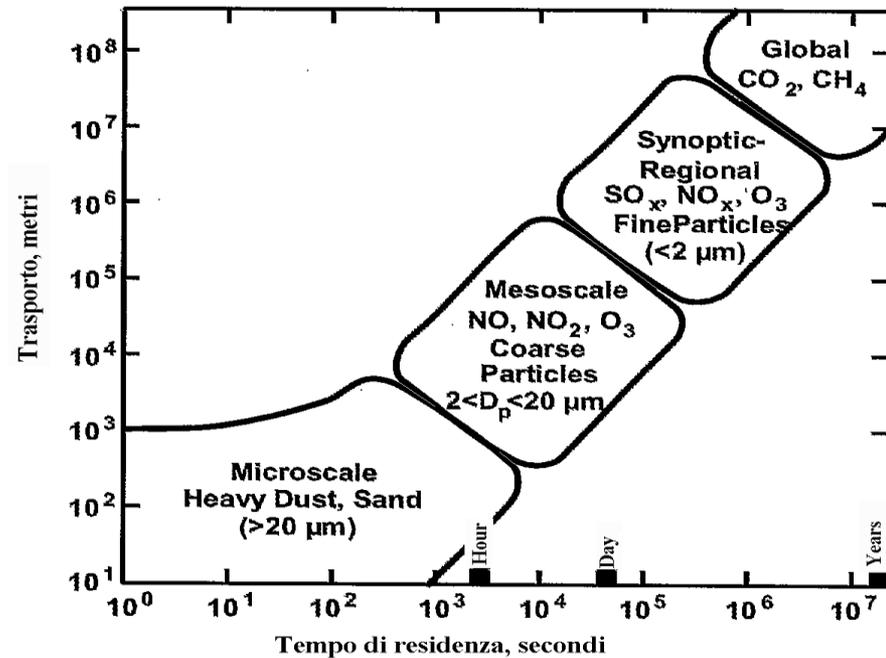


$$K_{a1} = 4.45 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

Relazione tra scala temporale e spaziale del particolato fine e grossolano

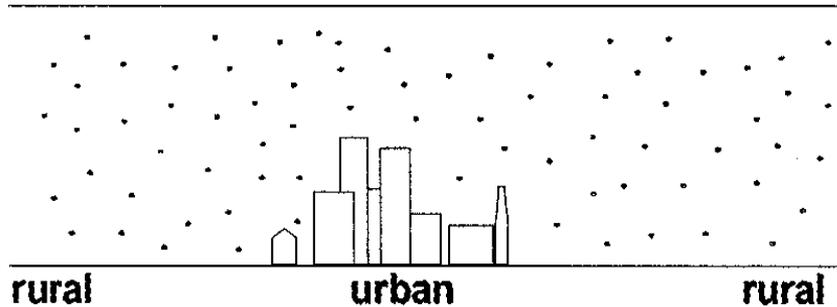
I metalli pesanti e i loro composti, presenti nelle emissioni sono o associati al particolato o, raggiunta l'atmosfera, si associano con il particolato atmosferico e sono trasportati al suolo con le deposizioni secche, le deposizioni umide e le acque meteoriche che dilavano le deposizioni secche sulla vegetazione.

Inoltre, le particelle a cui tali metalli sono associati possono essere trasportate dalla sorgente, per lunghe distanze, fino ad aree remote e non interessate da attività antropiche.

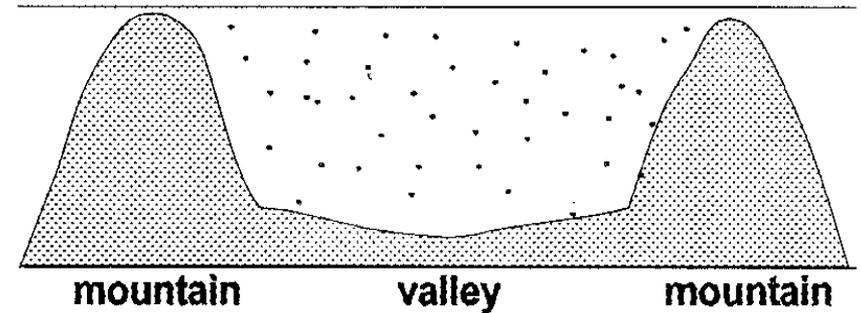


Rimescolamento verticale e concentrazione del PM

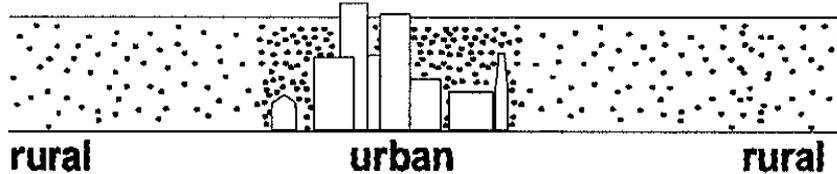
Summer



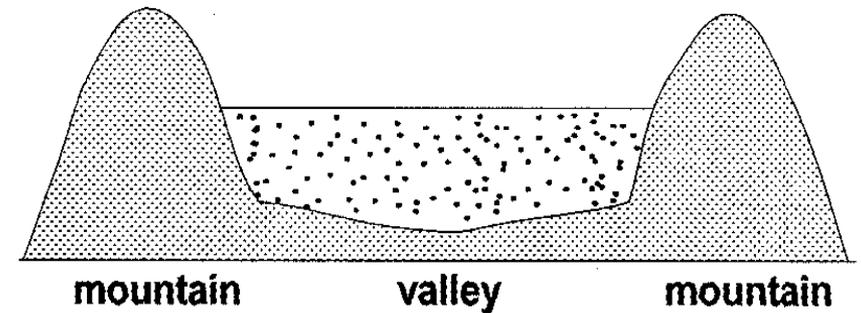
Summer



Winter



Winter



I fenomeni di rimescolamento atmosferico o di stabilità atmosferica influiscono sino ad un fattore 4 sulla concentrazione delle polveri

Livelli standard di qualità dell'aria

Limiti di riferimento per gli inquinanti monitorati (D.Lgs.155/2010)

Inquinante	Limite	Periodo di mediazione	Limite	Superamenti in un anno
PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite giornaliero	Media giornaliera	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	massimo 35
NO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite orario	Media oraria	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	massimo 18
O ₃ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Soglia d'informazione	Media oraria	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Soglia d'allarme	Media oraria	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Valore obiettivo	Massima delle medie mobili su 8 ore	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	non più di 25 volte/anno come media su 3 anni
CO (mg/m ³)	Valore limite	Massima delle medie mobili su 8 ore	10 mg/m ³	
SO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite giornaliero	Media giornaliera	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	massimo 3
PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite su base annua	Media giornaliera	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
Benzene ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite su base annua	Media giornaliera	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	

<http://www.arpa.emr.it/qualita-aria/bollettino-qa/?idlivello=1924>

Conversioni

p = pressione

V = volume

n = n° moli

T = temperatura assoluta

R = costante universale (valore dipendente da unità di misura)

Legge dei gas ideali

$$pV = nRT$$

Regola di Avogadro : In condizioni normali di T e P, 1 mole di qualunque gas ideale occupa un volume di 22,4 l

Condizioni Normali

$$T = 273 \text{ K}, P = 1 \text{ atm}$$

Conversione ppm a mg m^{-3} $\text{mg/Nm}^{-3} = \text{ppmv} * \text{PM} / 22.41$

Se

$$T = 298 \text{ K}, P = 1 \text{ atm}$$

Conversione ppm a mg m^{-3} $\text{mg m}^{-3} = \text{ppmv} * \text{PM} / 24.47$

PIOGGIA ACIDA

È la precipitazione la cui acidità supera quella normalmente determinata dalla presenza di gas di origine naturale (in particolare, CO₂). Solitamente si prende come valore di riferimento pH = 5.6.

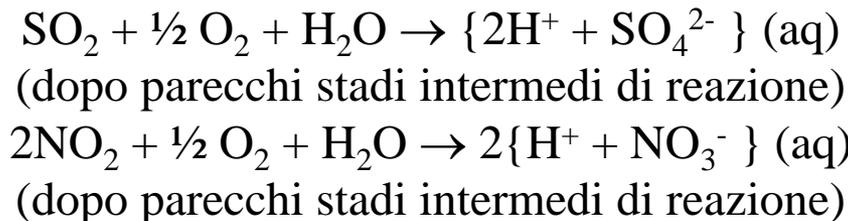
Il termine indica genericamente anche gli altri tipi di precipitazione umida, quali nebbia, rugiada, neve e grandine.

Più in generale, deposizione acida si riferisce alla deposizione di acidi acquosi, sommata alla deposizione secca di gas acidi (come SO₂) e sali acidi (NH₄HSO₄).

Rispetto alla CO₂, la SO₂ contribuisce maggiormente all'acidità per:

- maggiore solubilità in acqua (costante di Henry SO₂ = 1.2 mol/(L•atm) rispetto a 3.38 • 10⁻² mol/(L•atm) della CO₂);
- SO₂ (aq) + H₂O ⇌ H⁺ + HSO₃⁻ K_{a1} = 1.7 • 10⁻² (contro 4.45 • 10⁻⁷ della CO₂).

La pioggia acida può formarsi per diretta emissione di acidi forti (HCl o H₂SO₄), ma la maggior parte è un prodotto di inquinanti secondari:



PIOGGIA ACIDA

Le piogge acide sono un fenomeno riscontrabile non solo nelle zone ad elevata presenza di attività industriali e di traffico.

Gli spostamenti delle masse d'aria portano i gas responsabili delle precipitazioni acide anche a distanza di *migliaia di km* dal punto di emissione, depositandoli parecchi giorni dopo la loro formazione.

Viene definito perciò un problema di inquinamento atmosferico a carattere regionale, mentre lo smog ha carattere locale e la distruzione dello strato di ozono e l'effetto serra sono globali.

Un'importante distinzione tra specie solforiche primarie e secondarie (quindi più vicine o più lontane dal punto di emissione) può essere compiuta attraverso l'analisi dell'ossigeno-18 (è contenuto in maggior quantità nei solfati emessi da un impianto di potenza).

PIOGGIA ACIDA

Es. di concentrazione degli ioni in una precipitazione acida (pH=4.25)

Cationi		Anioni	
	Concentrazione		Concentrazione
Ione	μ equivalenti/L	Ione	μ equivalenti/L
H ⁺	56	SO ₄ ²⁻	51
NH ₄ ⁺	10	NO ₃ ⁻	20
Ca ²⁺	7	Cl ⁻	12
Na ⁺	5	Totale	83
Mg ²⁺	3		
K ⁺	2		
Totale	83		

Effetti dannosi della pioggia acida

- ✓ Fitotossicità diretta sulle piante per l'eccessiva concentrazione degli acidi.
- ✓ Fitotossicità dovuta ai gas che provocano l'acidità, in particolare SO₂ e NO₂, che accompagnano la pioggia acida.
- ✓ Fitotossicità indiretta, come quella dovuta all'Al³⁺ liberato dal suolo.
- ✓ Distruzione di foreste sensibili.
- ✓ Effetti sulla respirazione dell'uomo e degli animali.
- ✓ Acidificazione dell'acqua dei laghi con effetti tossici sulla flora e sulla fauna.
- ✓ Corrosione di strutture esposte, materiali elettrici e monumenti. In particolare il calcare è estremamente suscettibile di degrado:
$$2\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- ✓ Effetti associati, come la riduzione della visibilità e influenza dell'aerosol solforico su proprietà fisiche ed ottiche delle nubi.

I suoli mostrano una differente sensibilità alle piogge acide a seconda della loro *capacità di scambio cationico* (CEC). I suoli con capacità inferiori ai 6.2 millieq/100 g sono i più sensibili, in particolare se non sono presenti carbonati liberi e il suolo non è frequentemente irrigato.

La nebbia acida è particolarmente pericolosa, perché molto penetrante e irritante per l'apparato respiratorio e non dilavante sui materiali.



Pioggie Acide

- **Danni alle opere d'arte esposte all'aperto:**

⇒ **corrosione** elettrochimica dei materiali metallici

⇒ formazione di **croste** sui materiali lapidei:



croste grigie

aree ove non può giungere l'acqua piovana e che si ricoprono di uno strato di particelle dovute alla deposizione secca

croste nere

evidenti nelle zone protette da ruscellamento, ma soggette a schizzi di pioggia formanti in loco una soluzione chimicamente attiva. Si caratterizzano per la trasformazione del carbonato in gesso che, non venendo dilavato, ingloba particelle carboniose, responsabili del colore nero e attive nel catalizzare l'ossidazione di SO_2 ad H_2SO_4



croste bianche

aree esposte al dilavamento dell'acqua piovana, appaiono bianche per l'asportazione di carbonato che essa attua trasformandolo in bicarbonato più solubile:



Inoltre l'acido solforico trasforma la calcite in gesso, facilmente dilavato dalle precipitazioni:



PROBLEMATICHE CONNESSE ALLE DEPOSIZIONI SECCHIE ED UMIDE



- **Acidificazione:**

rappresenta uno dei più gravi fenomeni che alterano le caratteristiche chimiche degli ecosistemi, compromettendo la funzionalità di

- suoli
- corpi idrici
- vegetazione

- **Contaminazione da metalli pesanti:**

coinvolge sia suoli che corpi idrici arrecando danni a

- flora
- fauna



- **Eutrofizzazione:**

(dal greco “buon nutrimento”):

è dovuta alla deposizione di composti dell’azoto che costituisce un elemento limitante la crescita delle specie vegetali.

Un suo apporto elevato provoca un elevato sviluppo algale nei corpi idrici ed, al suolo, un incremento nella produzione di biomassa.

Tuttavia con la crescita aumenta anche la richiesta di altri nutrienti, la cui disponibilità cala, e l’accumulo di azoto inorganico fa sì che le specie azoto-tolleranti entrino in competizione e prendano il sopravvento sulle altre, minacciando la biodiversità